

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 avril 2002 (11.04.2002)

PCT

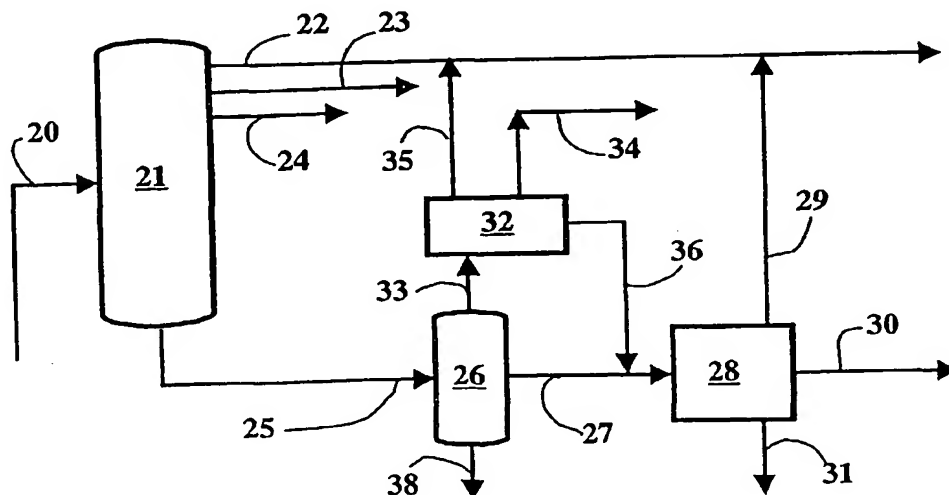
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/28989 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C10G 65/12, 69/00
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARION, Pierre [FR/FR]; 15, rue Louis Barthou, F-92160 Antony (FR). BENAZZI, Eric [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou (FR). DUEE, Didier [FR/FR]; 28, rue des Fonds bleu, F-95610 Eragny Sur Oise (FR). GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, Grand rue de la Plaine, F-69560 St Romain en Gal (FR). BILLON, Alain [FR/FR]; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/03016
- (22) Date de dépôt international : 28 septembre 2001 (28.09.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00/12736 5 octobre 2000 (05.10.2000) FR
- (74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : BR, IN, JP, KR, US.
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIESEL FUEL BY MODERATE PRESSURE HYDROCRACKING

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE DIESEL PAR HYDROCRAQUAGE A PRESSION MODEREE



(57) Abstract: The invention concerns a moderate pressure hydrocracking method (that is partial hydrogen pressure higher than 70 bars up to a maximum of 100 bars) with conversion of at least 80 % by volume, of a feedstock having a temperature T_3 ranging between 250 and 400 °C and a temperature T_{95} of not more than 470 °C (T_3 and T_{95} measured according to ASTM-D2887), so as to produce a diesel fuel having a 95 % distillation point less than 360 °C, a sulphur content of not more than 50 ppm and a cetane index higher than 51. The method operates with or without recycling the liquid effluent. It can advantageously be integrated in a refinery configuration comprising catalytic cracking. The invention also concerns an installation for implementing said method.

[Suite sur la page suivante]

WO 02/28989 A1

F.P04-0072
-00 WO-NM
04.7.06
SEARCH REPORT



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé pour l'hydrocraquage à pression modérée (c'est-à-dire pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars) avec une conversion d'au moins 80% volume, d'une charge ayant une température T_5 comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C (T_5 et T_{95} mesurées selon ASTM-D2887), de façon à produire un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50ppm et un indice de cétane supérieur à 51. Le procédé fonctionne avec ou sans recyclage de l'effluent liquide. Il peut être très avantageusement intégré dans un schéma de raffinerie comprenant un craquage catalytique. L'invention concerne également une installation pour mettre en oeuvre ledit procédé.

PROCEDE DE PRODUCTION DE DIESEL PAR HYDROCRAQUAGE A PRESSION MODEREE

L'invention concerne un procédé avec hydrocraquage à pression modérée, pour la production de diesel de très haute qualité avec des rendements élevés.

5 L'invention concerne également un procédé incluant ledit procédé d'hydrocraquage et un procédé de craquage catalytique, ainsi que l'installation utilisable pour la mise en œuvre dudit procédé.

10 L'industrie du raffinage doit dès maintenant trouver des schémas de raffinage pour s'adapter à la sévérisation des normes concernant la qualité des carburants et qui seront en vigueur en Europe en 2005. La teneur maximale en soufre du diesel devra être d'au plus 50 ppm. Le point de distillation 95% (ASTM D-86) du diesel, actuellement de 360°C, sera probablement réduit, par exemple de 10°C, ce qui représenterait actuellement pour une raffinerie une diminution de 5% en volume de diesel produit. Il est également envisagé de diviser au moins par deux les teneurs en polyaromatiques actuelles qui sont d'environ 11% massique actuellement. L'indice de

15 cétane exigé serait parallèlement augmenté au-delà de 51, passant par exemple de la valeur actuelle de 51 à 52.

Dans le même temps, la demande en diesel ne cesse de croître et on s'attend à des accroissements de demande de près de 20% dans la décennie.

20 La distillation du brut ne suffisant pas à couvrir la production de diesel, on produit actuellement du diesel par des procédés d'hydrocraquage à haute pression (en général d'au moins 120 bars en pression partielle d'hydrogène) traitant des charges lourdes qui sont des charges présentant une température T_{95} le plus souvent de l'ordre de 500°C au moins, T_{95} étant la température du point 95% volume obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87). Les composés lourds sont craqués en composés

25 plus légers, dont une partie se retrouve dans la coupe distillat moyen, (diesel et kérosène) de la distillation de l'hydrocraquage. De tels procédés à haute pression sont classiques.

Pour parvenir aux nouvelles normes, le diesel de distillation du brut devra subir une hydrodésulfuration profonde. Par ailleurs, l'hydrocraquage haute pression est une

30 solution qui peut s'avérer onéreuse. On a donc recherché une solution plus avantageuse qui de plus, pourrait s'intégrer dans les unités actuelles pour utiliser au mieux les ressources existantes de la raffinerie.

Le procédé exposé dans la présente demande est un procédé d'hydrocraquage fonctionnant à des pressions modérées (au-delà de 70 bars et d'au plus 100 bars en pression partielle hydrogène) qui permet d'obtenir directement un diesel répondant
5 au spécifications 2005 à partir de charges relativement légères dans des conditions plus économiques que l'hydrocraquage haute pression.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour produire un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51, ledit procédé traitant des charges
10 hydrocarbonées ayant une température T_5 comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C, ledit procédé comprenant un hydrotraitement puis un hydrocraquage sous une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, à une température d'au moins 320°C, avec un rapport volumique H_2 /charge d'au moins 200 NI/NI, une vitesse volumique horaire de 0,15-7h⁻¹ et le
15 procédé réalisant une conversion d'au moins 80% volume et l'effluent liquide obtenu par hydrocraquage étant distillé pour séparer le diesel. De préférence, le résidu de distillation est recyclé dans le procédé après purge.

Les charges, l'hydrotraitement, l'hydrocraquage

Les charges traitées dans le procédé présentent un point T_5 compris entre 250 et
20 400°C et de préférence entre 280 et 370°C. Le point T_5 représente la température du point 5% volume obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87).

Généralement, les charges ont un point T_5 compris entre 320-400°C ou encore entre 320-370°C. Très avantageusement on peut ajouter à ces charges une fraction du diesel, par exemple du diesel lourd issu de la distillation atmosphérique du brut, qui
25 présente le plus souvent un point T_5 de l'ordre d'au moins 280°C. Cette fraction diesel lourd peut tout aussi bien être obtenue directement dans le résidu atmosphérique.

Cette disposition (ajout de diesel) est particulièrement avantageuse. En effet, elle permet de traiter par un hydrotraitement suivi d'un hydrocraquage à pression modérée une partie lourde de la fraction diesel qui est chargée en composés azotés
30 et soufrés les plus difficiles à hydrotraiter. Dès lors, un hydrotraitement conventionnel est utilisable pour traiter la fraction diesel restante, et il n'est pas besoin d'investissement coûteux.

De plus, en traitant cette partie lourde du diesel dans le procédé selon l'invention, l'hydrodésulfuration de la fraction lourde est réalisée avec parallèlement une amélioration de ses qualités (indice de cétane supérieur à celui qui aurait été obtenu par hydrotraitement sévère seul).

- 5 Les charges utilisables présentent également une température T_{95} d'au plus 470°C , ou mieux d'au plus 450°C , ou mieux compris dans l'intervalle $390-430^{\circ}\text{C}$, T_{95} représentant la température du point 95% obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87).

- 10 On peut citer comme charges des distillats sous vide légers, une fraction légère d'un gazole sous vide (VGO) conventionnel (par exemple la moitié la plus légère), les gazoles atmosphériques lourds (HGO), les mélanges desdites charges ou encore des mélanges desdites charges avec au moins une fraction diesel par exemple provenant de la distillation du brut ou d'une unité de FCC (craquage catalytique).

- 15 Les charges hydrocarbonées traitées présentent généralement des teneurs en soufre de 0,2 à 4% massiques et en azote de 100-3500 ppm massiques. Elles sont donc généralement préalablement hydrotraitées avant d'être hydrocraquées de façon à abaisser les teneurs en azote organique (c'est-à-dire d'azote faisant partie de molécules organiques) en-dessous de 80 ppm, ou mieux de 50 ppm et de préférence en-dessous de 10 ppm, et les teneurs en soufre organique, (c'est-à-dire des soufres
20 faisant partie de molécules organiques) en-dessous de 200 ppm et de préférence en-dessous de 50 ppm. Ces charges hydrotraitées (dites propres) peuvent ensuite être soumises à l'hydrocraquage.

Les conditions de l'hydrotraitement sont généralement :

- 25 - pression de 5-25MPa, avec de préférence une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, de préférence d'au moins 80 bars ou encore d'au moins 85 bars,
- température d'au moins 320°C , en général d'au moins 350°C et d'au plus 450°C le plus souvent, voire même d'au plus 430°C ,
- 30 - rapport volumique H_2 /charge d'au moins 100 NI/l, et le plus souvent entre 100-2000 NI/l ou encore 300-2000 NI/l,

- vitesse volumique horaire de $0,1-10h^{-1}$, de préférence $0,15-7h^{-1}$, et avantageusement $0,05-4h^{-1}$.

La conversion réalisée dans l'hydrotraitement est généralement d'au moins 10% volume et inférieure à 40% en produit bouillant au-dessous de $350^{\circ}C$.

- 5 L'hydrotraitement peut être réalisé soit dans le réacteur d'hydrocraquage et dans au moins un lit précédant le premier lit du catalyseur d'hydrocraquage, dans le sens de l'écoulement de la charge, soit dans un réacteur indépendant précédant le réacteur d'hydrocraquage. Il y a ou il n'y a pas de séparation intermédiaire des gaz régénérés par l'hydrotraitement. Le premier mode (même réacteur) sans séparation
- 10 intermédiaire est préféré. Est comprise également dans le procédé une réalisation dans laquelle l'hydrotraitement est réalisé dans la raffinerie très en amont de l'hydrocraquage, des traitements intermédiaires pourront être également effectués.

La charge propre est, au moins en partie, en présence d'hydrogène mise au contact d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage dans les conditions opératoires suivantes :

- 15 - pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, de référence d'au moins 80 bars ou encore d'au moins 85 bars,
- température d'au moins $320^{\circ}C$, en général d'au moins $350^{\circ}C$ et d'au plus $450^{\circ}C$ le plus souvent, voire même d'au plus $430^{\circ}C$,
- rapport volumique H_2 /charge d'au moins 200NI/NI et le plus souvent entre 300-
- 20 2000NI/NI.
- Vitesse volumique horaire $0,15-7h^{-1}$, de préférence $0,05-4h^{-1}$.

- Le procédé peut fonctionner avec ou sans recyclage du résidu de distillation de l'effluent d'hydrocraquage (fraction non convertie). Lorsqu'il y a recyclage, il est effectué vers le réacteur d'hydrocraquage s'il est séparé de celui d'hydrotraitement
- 25 par exemple ou encore dans la charge entrant dans le réacteur où sont effectués l'hydrotraitement et l'hydrocraquage.

Dans ces conditions, au niveau du procédé dans sa globalité, la conversion en produits bouillant au-dessous de $350^{\circ}C$ est d'au moins 80% volume, et plus généralement d'au moins 90% volume, ou encore d'au moins 95% volume.

Les catalyseurs d'hydrotraitement

Des catalyseurs classiques peuvent être utilisés, qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant (généralement au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble).

De façon très avantageuse, un catalyseur d'hydrotraitement comprend au moins une matrice, au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, éventuellement au moins un élément promoteur déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium, éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

De façon générale, le catalyseur d'hydrotraitement contient :

- 5-40% poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble (%oxyde)
- 0-20% d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium (% oxyde), de préférence 0,1-20% ; avantageusement le bore et/ou le silicium sont présents, et éventuellement le phosphore.
- 0-20% d'au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple)
- 0-20% d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple)
- 0-60% d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple)
- 0,1-95% d'au moins une matrice, et de préférence l'alumine

De préférence, ce catalyseur contient du bore et/ou du silicium comme élément promoteur, avec éventuellement en plus du phosphore comme autre élément promoteur. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont alors de 0,1-20%, de préférence 0,1-15%, encore plus avantageusement 0,1-10%.

Les matrices qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange sont à titre d'exemple non limitatif l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues

de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma.

Le rôle de fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII non noble et VI de préférence
5 choisi(s) parmi le molybdène, tungstène, nickel et cobalt. De préférence, ce rôle est assuré par la combinaison d'au moins un élément du Groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet il est connu
10 dans l'art antérieur que ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

Dans un catalyseur préféré, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le
15 rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

Un autre catalyseur d'hydrotraitement préféré qui contient du bore et/ou silicium (et
20 de préférence du bore et du silicium), renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur au moins un métal choisi dans les groupes suivants et avec les teneurs suivantes :

- 3 à 60%, de préférence de 3 à 45% et de manière encore plus préférée de 3 à 30% d'au moins un métal du groupe VIB
25 et éventuellement,
- 0 à 30%, de préférence de 0 à 25% et de manière encore plus préférée de 0 à 20% d'au moins un métal du groupe VIII,
le catalyseur renfermant en outre au moins un support choisi dans les groupes suivants avec les teneurs suivantes :
- 30 - 0 à 99%, avantageusement 0,1 à 99%, de préférence de 10 à 98% et de manière encore plus préférée de 15 à 95% d'au moins une matrice amorphe ou mal cristallisée,
le dit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il renferme en outre,

- 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de bore et/ou 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de silicium.
et éventuellement,
- 5 - 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de phosphore,
et éventuellement encore,
- 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.
- 10 D'une façon générale, on préfère les formules ayant les rapports atomiques suivants:
 - un rapport atomique métal du groupe VIII/métaux du groupe VIB compris entre 0 et 1,
 - un rapport atomique B/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 3,
 - un rapport atomique Si/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 1,5,
 - 15 - un rapport atomique P/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 1,
 - un rapport atomique élément du groupe VIIA/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 2.

Un tel catalyseur présente une activité en hydrogénation des hydrocarbures aromatiques et en hydrodéazotation et en hydrodésulfuration plus importante que les
20 formules catalytiques sans bore et/ou silicium, et présente également une activité et une sélectivité en hydrocraquage plus importante que les formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Le catalyseur avec bore et silicium est particulièrement intéressant. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette
25 activité particulièrement élevée des catalyseurs avec du bore et du silicium est due aux renforcement de l'acidité du catalyseur par la présence conjointe du bore et du silicium sur la matrice ce qui induit d'une part une amélioration des propriétés hydrogénante, hydrodésulfurante, hydrodéazotante et d'autre part une amélioration de l'activité en hydrocraquage par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement dans les réactions d'hydroraffinage d'hydroconversion.

- 30 Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-

alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

Un autre type de catalyseur particulièrement intéressant (notamment en activité améliorée) en hydrotraitement, renferme une zéolithe Y partiellement amorphe qui
5 sera décrit ultérieurement dans les catalyseurs d'hydrocraquage.

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation
10 par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et
15 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Les catalyseurs d'hydrocraquage

Un catalyseur préféré comprend au moins une zéolithe Y, au moins une matrice et une fonction hydro-déshydrogénante. Eventuellement, il peut également contenir au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le silicium, au moins un élément du G VIIA (chlore, fluor par exemple), au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), au moins un élément du groupe VB (niobium par
20 exemple).
25

Le catalyseur renferme au moins une matrice minérale poreuse ou mal cristallisée de type oxyde. On peut citer à titre d'exemple non limitatif les aluminés, les silices, les silice-aluminés, les aluminates, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, le silice-magnésie, le zircon, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélange.

La fonction hydro-déshydrogénante est généralement assurée par au moins un élément du groupe VI B (par exemple molybdène et/ou tungstène) et/ou au moins un élément du groupe VIII non noble (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification
30

périodique des éléments. Un catalyseur préféré contient essentiellement au moins un métal du groupe VI, et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, la zéolithe Y et de l'alumine. Un catalyseur encore plus préféré contient essentiellement du nickel, du molybdène, une zéolithe Y et de l'alumine.

- 5 Le catalyseur renferme éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore. De façon avantageuse, le catalyseur renferme éventuellement au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le chlore et le fluor, éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium par
- 10 exemple).

- Le bore, le silicium et/ou le phosphore peuvent être dans la matrice, la zéolithe ou sont de préférence déposés sur le catalyseur et alors principalement localisés sur la matrice. Un catalyseur préféré contient du B et/ou Si comme élément promoteur déposé avec de préférence en plus du phosphore promoteur. Les quantités
- 15 introduites sont de 0,1-20% poids de catalyseur calculé en oxyde.

- L'élément introduit, et en particulier le silicium, principalement localisé sur la matrice du support peut être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien
- 20 encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

D'une façon générale, un catalyseur préféré d'hydrocraquage renferme avantageusement :

- 25 - 0,1-80% poids de zéolithe Y
- 0,1-40% poids d'au moins un élément des groupes VIIB et VIII (% oxyde)
- 0,1-99,8% poids de matrice (% oxyde)
- 0-20% poids d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par P, B, Si (% oxyde), de préférence 0,1-20%
- 30 - 0-20% poids d'au moins un élément du groupe VIIA, de préférence 0,1-20%
- 0-20% poids d'au moins un élément du groupe VIIB, de préférence 0,1-20%
- 0-60% poids d'au moins un élément du groupe VB, de préférence 0,1-60%

En ce qui concerne le silicium, dans la fourchette 0-20% il n'est compté que le silicium ajouté et non celui de la zéolite.

La zéolite peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

Différents zéolites Y peuvent être utilisées.

Une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire global $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,58 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, et avantageusement, la zéolite présente une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, et entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à 80×10^{-10} m et généralement inférieur à 1000×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m.

Un catalyseur préféré utilisant ce type de zéolite renferme une matrice, au moins une zéolithe Y désaluminée et possédant un paramètre cristallin compris entre 2,424 nm et 2,455 nm de préférence entre 2,426 et 2,438 nm, un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global supérieur à 8, une teneur en cations des métaux alcalino-terreux ou alcalins et/ou des cations des terres rares telle que le rapport atomique $(n \times M^n)/\text{Al}$ est inférieur à 0,8 de préférence inférieur à 0,5 ou encore à 0,1, une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T supérieure à 400 m²/g de préférence supérieure à 550 m²/g, et une capacité d'adsorption d'eau à 25°C pour une valeur P/P_0 de 0,2,

supérieure à 6% poids, ledit catalyseur comprenant également au moins un métal hydro-déshydrogénant, et du silicium déposé sur le catalyseur.

Dans un mode de réalisation avantageux selon l'invention, il est utilisé pour l'hydrocraquage un catalyseur comprenant une zéolithe Y partiellement amorphe.

5 On entend par zéolithe Y partiellement amorphe, un solide présentant :

-i/ un taux de pic qui est inférieur à 0,40 de préférence inférieur à environ 0,30

-ii/ une fraction cristalline exprimée par rapport à une zéolithe Y de référence sous forme sodique (Na) qui est inférieure à environ 60%, de préférence inférieure à environ 50%, et déterminée par diffraction des rayons X.

10 De préférence, les zéolithes Y partiellement amorphes, solides entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention présentent l'une au moins (et de préférence toutes) des autres caractéristiques suivantes :

- iii/ un rapport Si/Al global supérieur à 15, de préférence supérieur à 20 et inférieur à 150,

15 -iv/ un rapport Si/Al^{IV} de charpente supérieur ou égal au rapport Si/Al global,

-v/ un volume poreux au moins égal à 0,20 ml/g de solide dont une fraction, comprise entre 8% et 50%, est constituée de pores ayant une diamètre d'au moins 5 nm (nanomètre) soit 50 Å.

20 -vi/ une surface spécifique de 210-800 m²/g , de préférence 250-750 m²/g et avantageusement 300-600 m²/g

25 Les taux de pics et les fractions cristallines sont déterminés par diffraction des rayons X, en utilisant une procédure dérivée de la méthode ASTM D3906-97 « Détermination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials ». On pourra se référer à cette méthode pour les conditions générales d'application de la procédure et, en particulier, pour la préparation des échantillons et des références.

Un diffractogramme est composé des raies caractéristiques de la fraction cristallisée de l'échantillon et d'un fond, provoqué essentiellement par la diffusion de la fraction amorphe ou microcristalline de l'échantillon (un faible signal de diffusion est lié à l'appareillage, air, porte-échantillon, etc.) Le taux de pics d'une zéolithe est le rapport,

dans une zone angulaire prédéfinie (typiquement 8 à 40° 2 θ lorsqu'on utilise le rayonnement K α du cuivre, λ = 0,154 nm), de l'aire des raies de la zéolithe (pics) sur l'aire globale du diffractogramme (pics+fond). Ce rapport pics/(pics+fond) est proportionnel à la quantité de zéolithe cristallisée dans le matériau. Pour estimer la fraction cristalline d'un échantillon de zéolithe Y, on comparera le taux de pics de l'échantillon à celui d'une référence considérée comme 100% cristallisée (NaY par exemple). Le taux de pics d'une zéolithe NaY parfaitement cristallisée est de l'ordre de 0,55 à 0,60.

Le taux de pics d'une zéolithe USY classique est de 0,45 à 0,55, sa fraction cristalline par rapport à une NaY parfaitement cristallisée est de 80 à 95 %. Le taux de pics du solide faisant l'objet de la présente invention est inférieur à 0,4 et de préférence inférieur à 0,35. Sa fraction cristalline est donc inférieure à 70 %, de préférence inférieure à 60 %.

Les zéolites partiellement amorphes sont préparées selon les techniques généralement utilisées pour la désalumination, à partir de zéolites Y disponibles commercialement, c'est-à-dire qui présentent généralement des cristallinités élevées (au moins 80%). Plus généralement on pourra partir de zéolites ayant une fraction cristalline d'au moins 60%, ou d'au moins 70%.

Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithe Na-Y disponible commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes dites stabilisées, ultra-stabilisées ou encore désaluminées. Cette modification est réalisée par l'une au moins des techniques de désalumination, et par exemple le traitement hydrothermique, l'attaque acide. De préférence, cette modification est réalisée par combinaison de trois types d'opérations connues de l'homme de l'art : le traitement hydrothermique, l'échange ionique et l'attaque acide.

Une autre zéolite particulièrement intéressante est une zéolite non désaluminée globalement et très acide.

Par zéolithe non désaluminée globalement on entend une zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier. Le paramètre cristallin de cette zéolithe peut avoir diminué par extraction des aluminiums de la structure ou charpente lors de la préparation mais le rapport

SiO₂/Al₂O₃ global n'a pas changé car les aluminiums n'ont pas été extraits chimiquement. Une telle zéolithe non désaluminée globalement a donc une composition en silicium et aluminium exprimée par le rapport SiO₂/Al₂O₃ global équivalent à la zéolithe Y non désaluminée de départ. Les valeurs des paramètres (rapport SiO₂/Al₂O₃ et paramètre cristallin sont données plus loin.). Cette zéolithe Y non désaluminée globalement peut être sous la forme hydrogène soit être au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomiques 57 à 71 inclus. On préférera une zéolithe dépourvue de terres rares et d'alcalino-terreux, de même pour le catalyseur.

La zéolithe Y non globalement désaluminée présente généralement un paramètre cristallin supérieur à 2,438 nm, un rapport SiO₂ / Al₂O₃ global inférieur à 8, un rapport molaire SiO₂ / Al₂O₃ de charpente inférieur à 21 et supérieur au rapport SiO₂ / Al₂O₃ global. La zéolithe globalement non désaluminée peut être obtenue par tout traitement qui n'extrait pas les aluminium de l'échantillon, tel que par exemple le traitement à la vapeur d'eau, le traitement par SiCl₄...

Un autre type de catalyseur avantageux pour l'hydrocraquage contient une matrice oxyde amorphe acide de type alumine dopée par le phosphore, une zéolithe Y non désaluminée globalement et très acide et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA et notamment le fluor.

L'invention n'est pas limitée aux zéolites Y citées et préférées, mais d'autres types de zéolites Y peuvent être utilisés dans ce procédé.

Préalablement à l'injection de la charge, le catalyseur est soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Lorsque les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage sont dans le même réacteur ou dans deux réacteurs sans séparation intermédiaire, ils sont sulfurés dans le même temps.

La séparation et les produits

5 L'effluent liquide issu de l'hydrocraquage est ensuite distillé de façon à séparer une coupe naphtha, une coupe diesel, éventuellement une coupe kérosène (qui peut être parfois incluse au moins en partie dans la coupe diesel), les gaz légers LPG. Il reste un résidu liquide qui peut-être avantageusement recyclé dans le procédé après purge généralement.

10 Il est bien évident que l'hydrogène a été également préalablement séparé de l'effluent liquide, qui a pu être ultérieurement strippé avant d'être distillé.

De façon inattendue, on a constaté qu'avec le procédé selon l'invention, on obtient directement des diesels de très bonnes qualités répondant aux spécifications et sans qu'aucun traitement supplémentaire (hydrodésulfuration sévère, hydrogénations...)

15 ne soit nécessaire pour améliorer ses qualités.

Ainsi, le procédé permet de produire directement un diesel ayant un point de distillation 95% volume inférieur à 360°C, et généralement ce point est d'au plus 350°C voire d'au plus 340°C, ayant une teneur en soufre d'au plus 50 ppm, et généralement d'au plus 10 ppm, ayant un indice de cétane d'au moins 52 et le plus
20 généralement d'au moins 54 et ayant de préférence une teneur en polyaromatiques d'au plus 6% pds et généralement d'au plus 1%, et de préférence un point d'écoulement inférieur à -10°C, et de préférence une teneur en aromatiques inférieure à 15% pds.

Il est également produit dans ce procédé un kérosène de bonne qualité ayant un
25 point de fumée supérieur à 20 mm, de préférence supérieur à 22 mm, et ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm. Le kérosène peut-être éventuellement au moins en partie envoyé dans le pool diesel, selon les besoins de l'exploitant.

Il est tout à fait remarquable d'obtenir de telles qualités de diesel sans traitement
30 ultérieur et pour un investissement bien moindre qu'un hydrocraquage à haute pression, tout en permettant la valorisation de charges "légères" de la raffinerie telles

que les gazoles actuels qui, du fait de la sévérisation des spécifications, se retrouveront soit en excès soit devoir subir des traitements ultérieurs sévères.

En ce qui concerne les rendements en distillat moyen(kérosène + diesel) produit, ils se situent à au moins 60% volume, le plus souvent à au moins 65% volume. Les autres produits formés sont des gaz légers LPG (représentent au plus 10% pds et plus généralement au plus 5% pds) et du naphta (généralement au moins 20% volume).

Les figures

On décrira ci-après brièvement le procédé en se reportant aux figures. La figure 1 représente un mode de réalisation du procédé d'hydrocraquage à pression modérée. Les figures 2B, 2C, 3, 4 illustrent une intégration de ce procédé dans une installation de craquage catalytique, la figure 2A montrant l'art antérieur.

Le procédé d'hydrocraquage à pression modérée est schématisée figure 1. La charge à traiter entre par la conduite 1, elle est sur cette figure, additionnée du recyclage du résidu d'hydrocraquage par la conduite 2 et d'hydrogène par la conduite 3. Elle passe à travers un échangeur de chaleur 4 en mélange avec l'hydrogène recyclé amené par la conduite 5, puis à travers un réchauffeur 6 avant d'être introduite dans le réacteur (ou la zone) 7 d'hydrocraquage à pression modérée contenant éventuellement en amont la ou les zones d'hydrotraitement.

Le réacteur 7 contient au moins un lit catalytique 8 d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, il peut contenir en amont du premier lit 8 au moins un catalyseur d'hydrotraitement. L'effluent liquide issu du réacteur et sortant par la conduite 9 passe par l'échangeur 4 puis dans un séparateur gaz-liquide 10 séparant l'hydrogène qui est recyclé par la conduite 5 vers le réacteur 7 d'hydrocraquage.

L'effluent liquide séparé sortant par la conduite 11 est envoyé de préférence dans un strippeur 12 qui sépare du naphta et des gaz légers par la conduite 13 et un effluent résultant sortant par la conduite 14 est distillé dans la colonne 15 de distillation atmosphérique. Cet agencement illustre schématiquement un mode de réalisation de la distillation. Toute autre disposition connue de l'homme du métier aboutissant à séparer les mêmes produits convient aussi.

Il est ainsi obtenu un diesel évacué par la conduite 16 et un résidu recyclé par la conduite 2 au réacteur d'hydrocraquage, hormis la purge par la conduite 17. Eventuellement, un kérosène est obtenu.

- 5 Ainsi, la zone de séparation des produits sépare un résidu d'hydrocraquage à point d'ébullition supérieur à au moins 535°C, et comporte une conduite de purge dudit résidu et éventuellement une conduite de recyclage dudit résidu purgé vers la zone ou le réacteur d'hydrocraquage.

Pour faciliter la lecture de la figure, on n'a pas représenté les compresseurs et utilités qui sont connus de l'homme du métier.

- 10 Le procédé d'hydrocraquage ici décrit peut très avantageusement être intégré dans la raffinerie au niveau d'un procédé de craquage catalytique (en général FCC : craquage catalytique en lit fluidisé).

Il en résulte un procédé combiné produisant à la fois du diesel de bonne qualité et du naphta (en vue de la production d'essence).

- 15 L'invention concerne également une installation pour la mise en œuvre du procédé ci-dessus décrit. Cette installation comporte :
- une colonne de distillation d'une charge hydrocarbonée permettant de séparer au moins une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
 - 20 - au moins une zone d'hydrotraitement de ladite charge ou de ladite fraction,
 - au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée de ladite fraction, ladite pression étant supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars,
 - au moins une zone de séparation des produits permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au
 - 25 plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.

Dans une réalisation plus particulière montrée ci-après, l'installation comporte :

- une colonne de distillation atmosphérique de ladite charge brute pour séparer au moins du naphta, du diesel et un résidu atmosphérique,
- une colonne de distillation sous vide pour traiter ledit résidu atmosphérique, et
- 30 pour séparer au moins une fraction distillat sous vide et un résidu sous vide,
- installation dans laquelle la colonne de distillation atmosphérique ou la colonne de distillation sous vide comporte au moins une conduite récupérant une fraction

ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,

- l'installation comporte également au moins une zone d'hydrotraitement de ladite fraction suivie d'au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée et d'au moins une zone de séparation des produits et permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.

Pour mieux comprendre l'invention et son intérêt, il a été schématisé figure 2A l'art antérieur et figure 2B l'invention, et on décrira le procédé de l'invention à l'aide de ces figures:

La figure 2A représente une installation actuelle. La charge hydrocarbonée brute (ou pétrole brut) qui arrive par la conduite 20 est distillée dans la colonne atmosphérique 21. Il est séparé une (on comprendra par ce terme généralement aussi au moins une) fraction naphta (conduite 22), une fraction carburéacteur (conduite 23), une fraction diesel (conduite 24).

Le résidu atmosphérique sortant par la conduite 25 est distillé sous vide dans la colonne 26 de distillation sous vide. Il est séparé une fraction distillat sous vide (conduite 27) et il reste un résidu sous vide (conduite 38).

Ledit distillat sous vide est envoyé dans une unité de craquage catalytique 28 (en général en lit fluidisé) qui par ce procédé produit, entre autres, du naphta évacué par la conduite 29, une fraction de type diesel fortement aromatique (light cycle oil LCO) évacuée par la conduite 30, et un "slurry" ou résidu sortant par la conduite 31.

Le plus souvent, le résidu sous vide est traité dans une unité de viscoréduction 39, qui produit, entre autres, du naphta (conduite 40) et du diesel (conduite 41) qui sont de faible qualité. Le résidu de viscoréduction (conduite 42) n'est utilisable que comme fuel ainsi que le slurry, une partie du LCO pouvant servir à fluxer ce fuel.

La figure 2B montre le procédé et l'installation selon l'invention, associant un hydrocraquage à pression modérée et un craquage catalytique.

On reconnaît les repères de la figure 2A, et pour ne pas alourdir le schéma on n'a pas représenté le viscoréducteur, mais il est généralement présent dans l'installation.

L'installation selon l'invention (figure 2B) comprend en plus de celle de l'art antérieur (figure 2A), l'unité d'hydrocraquage 32 à pression modérée qui reçoit une fraction légère issue de la distillation sous vide amenée dans la conduite 33.

5 L'unité 32 comprend le(s) réacteur(s) ou zone (s) d'hydrocraquage à pression modérée et les séparations associées permettant de sortir entre autres, par une conduite 34 un diesel de haute qualité, par la conduite 35 un naphta et par une conduite 36 la purge du résidu d'hydrocraquage. Habituellement, l'unité 32 comprend également une zone d'hydrotraitement avant hydrocraquage.

10 Le résidu d'hydrocraquage peut au moins en partie être envoyée au craquage catalytique (unité 28) mais sans que ce soit obligatoire. La purge du procédé d'hydrocraquage est avantageusement envoyée à l'unité 28.

On n'a pas représenté ici le recyclage du résidu purgé vers la zone d'hydrocraquage, ou vers le réacteur d'hydrocraquage comportant également la zone d'hydrotraitement. Recyclage et passage de la purge en FCC peuvent se faire séparément ou
15 ensemble.

Dans le cadre du procédé selon l'invention, tel qu'illustré par exemple figure 2B avec un FCC, lors de la distillation atmosphérique le point de coupe pour la coupe diesel distillée (conduite 24) est choisi par l'exploitant.

20 Le résidu atmosphérique, qui contient donc au moins une partie du gazole atmosphérique lourd, est distillé sous vide en au moins une fraction (distillat) légère et au moins une fraction (distillat) lourde, et il reste un résidu sous vide.

Ladite fraction légère à traiter par hydrocraquage présente une température T_5 qui est comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} qui est d'au plus 470°C. C'est un gazole sous vide léger (LVGO). Le point d'ébullition final est choisi par l'exploitant
25 selon la colonne à sa disposition et selon la valorisation souhaitée par les produits. Ladite fraction légère présente les autres caractéristiques des charges hydrocarbonées traitées par le procédé selon l'invention et précédemment décrits.

D'une façon générale, ce traitement de distillat sous vide léger par hydrocraquage à pression modérée peut-être mis en œuvre lorsque la production et/ou la qualité du
30 diesel veulent être augmentées, peu importe le type de traitement réservé aux distillat(s) lourd(s) et résidu de la distillation sous vide.

Dans un autre mode de réalisation, au lieu de fractionner le résidu atmosphérique en fraction(s) légères(s) et lourde(s) par distillation sous vide, et d'envoyer la (les) fraction(s) légère(s) en hydrocraquage, on prend (si le type de colonne le permet) la coupe gazole lourd ayant sensiblement les mêmes températures T_5 et T_{95} au niveau de la distillation atmosphérique. Ce mode est illustré figure 2C où on reconnaît les repères des figures précédents et où la charge à l'unité 32 est un gazole atmosphérique amené par la conduite 37. Dans cette figure, la conduite 33 n'existe plus. Dans ce cas, le résidu atmosphérique bouillant au-dessus du gazole lourd est distillé sous vide, la distillation sous vide produit également un résidu et au moins une fraction distillat sous vide appelée ici lourde.

Le résidu de distillation sous vide (conduite 38) qui présente généralement une température T_5 d'au moins 535°C, d'au moins 550°C de préférence, voire d'au moins 565°C ou 570°C, peut être soumis par exemple à une viscoréduction (montré figure 1) ou à une hydroconversion de résidu ou un cokage.

Dans tous les cas, au moins une fraction distillat sous vide dite lourde, située entre la fraction légère ayant une température T_{95} d'au plus 470°C, et le résidu sous vide, est soumise au craquage catalytique.

La figure 3 représente une installation et un procédé dans lesquels la fraction lourde issue de la distillation sous vide et qui est soumise au craquage catalytique, est, avant ledit craquage, soumise à un hydrotraitement dans une zone 43. Les références des précédentes figures sont reprises ici.

Cet hydrotraitement avant le FCC se déroule en présence d'au moins un catalyseur amorphe. Tous les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement sont utilisables. On citera les catalyseurs contenant au moins un élément du groupe VIII non noble (Co, Ni par exemple) et au moins un élément du groupe VIB (Mo, W par exemple) déposés sur un support à base de préférence d'alumine ou de silice-alumine. La particularité de cette étape réside dans ses conditions opératoires : une pression partielle d'hydrogène entre 25 et 90 bars, de préférence inférieure à 85 bars, ou encore inférieure à 80 bars, ou encore inférieure à 70 bars, et une température de 350-450°C, de préférence 370-430°C ajustées de façon à maintenir une conversion d'au moins 10% et de préférence inférieure à 40% en produits bouillant au-dessous de 350°C et de préférence 15-30%.

Il est ainsi produit un naphta (conduite 44) et un diesel (conduite 45) mais de qualité moyenne et destiné soit à un usage de fuel domestique soit au pool diesel.

L'effluent hydrotraité passe ensuite dans l'unité de craquage catalytique 28.

5 Sur la figure 4, on a schématiquement représenté un apport de fraction diesel lourd dans l'unité 32 où est réalisé l'hydrocraquage à pression modérée. Dans cette réalisation, il est obtenu à la distillation atmosphérique, en plus des coupes naphta (conduite 22), kérosène (conduite 23), une fraction diesel léger LGO (conduite 46) et une fraction diesel lourd HGO (conduite 47). Cette fraction diesel lourd est envoyée dans l'unité 32 où elle subira un hydrotraitement puis un hydrocraquage à pression
10 modérée.

Ainsi, la présente demande décrit un procédé de production de diesel et de naphta, la production de diesel étant effectuée par un procédé d'hydrocraquage à pression modérée tel qu'exposé ci-dessus, et la production de naphta étant obtenue essentiellement par craquage catalytique. De préférence, la purge d'hydrocraquage
15 est envoyée en craquage catalytique.

On a exposé une réalisation préférée de ce type de procédé, mais d'autres réalisations, autres agencements des procédés pour atteindre le même but sont possibles.

Pour illustrer l'intérêt de l'invention, il est ci-après chiffré la production d'un schéma de raffinage actuel, d'un schéma actuel pour une production de diesel aux spécifications
20 2005 et d'un schéma selon l'invention. Dans le schéma de la figure 2A (schéma actuel spécifications 2000) pour un traitement de 10 Mt/an de brut de mer du Nord, on a (schéma 1) :

- naphta	3,17 Mt/an
25 - carburateur	0,73 Mt/an
- Diesel	2,32 Mt/an
- Fuel domestique	1,5 Mt/an
- Fuel à partir d'un résidu 565°C+ soumis à une viscoréduction : 1,42 Mt/an de fuel 40 cst (dilué par LCO et incluant slurry)	

30 Le diesel a un indice de cétane de 49 et une teneur en soufre de 2100 ppm. Pour être aux spécifications (cétane 51 et soufre 350 ppm), il doit subir une désulfuration classique.

Sans changement dans le schéma de raffinerie, mais avec des qualités diesel aux spécifications 2005 (point 95% pris à 340°C), on a (schéma 2) :

	- naphta	3,32 Mt/an
	- coupe carburéacteur	0,82 Mt/an
5	- diesel	2,13 Mt/an
	- Fuel domestique	1,36 Mt/an
	- Fuel 40cst à partir du résidu 565°C+	1,43 Mt/an

10 Le diesel a un indice de cétane de seulement 48 et doit donc subir une hydrodésulfuration et une hydrogénation extrêmement sévères qu'il n'est pas possible de réaliser dans les unités actuelles.

15 Le pool naphta aurait une teneur en soufre de 270 ppm massiques, ce qui nécessiterait des traitements ultérieurs sévères pour la réduire à 10-50 ppm massiques. Aussi, pour éviter des investissements coûteux, la fraction naphta issue du FCC sera traitée séparément en hydrodésulfuration sévère, avec pour inconvénient d'abaisser l'indice d'octane. Les autres fractions naphta (par exemple issues du viscoréducteur, de la distillation du brut...) seront envoyées au reforming et éventuellement une unité d'isomérisation après hydrotraitement.

L'addition au schéma 2 précédant d'un hydrotraitement avant le craquage catalytique (tel que montré figure 3 mais sous hydrocraquage) a pour conséquence (schéma 3) :

20	- naphta	3,06 Mt/an
	- carburéacteur	0,84 Mt/an
	- diesel	2,57 Mt/an
	- fuel domestique	1,40 Mt/an
	- fuel 40 cst à partir du résidu 565°C+	1,36 Mt/an

25 Le cétane du diesel reste à environ 48. Le naphta de FCC a une teneur de 15 ppm en soufre, et dans le pool naphta la teneur en soufre peut alors être abaissée aussi bas que 5,5 ppm environ, et ce sans perte d'octane sensible.

Avec un schéma 4 préféré selon l'invention (figure 3) incluant l'hydrocraquage à pression modérée, on obtient (schéma 4) :

30	- naphta	2,90 Mt/an
	- carburateur	0,86 Mt/an
	- diesel	2,82 Mt/an
	- fuel domestique	1,44 Mt/an

- fuel 40 cst

1,34 Mt/an

Dans ce cas, la distillation sous vide sépare, une fraction légère 350-410°C, une fraction lourde 410-565°C et un résidu 565°C+.

5 En hydrocraquage, la conversion est quasi-complète ($\geq 98\%$), la consommation en H₂ de 1,85%pds, la pression est de 90 bars ppH₂.

Le diesel obtenu :

point 95%	340°C
point d'éclair	>60°C
cétane	56
soufre	<10 ppm
polyaromatiques	<1%pds

10

La comparaison de ces chiffres montre l'excellente qualité du diesel obtenu par un schéma selon l'invention, qualité jamais atteinte directement auparavant.

15 Par rapport à un hydrocraquage classique, pour des mêmes qualités de produit, on a pu réaliser une économie de 50 bars en pression d'hydrogène, ce qui abaisse considérablement les coûts.

En termes de productivité, les quantités des produits sont similaires à celles du schéma 3, mais par contre la comparaison avec le schéma 2 (raffinerie actuelle mise aux spécifications 2005) montre des gains importants, pour la même quantité de pétrole brut en :

20

diesel	+32,4%
kérosène	4,9%

25 On a ainsi pu ajuster la balance diesel/naphta vers plus de diesel de haute qualité, tout en réduisant quelque peu la production de fuel 40cst (-6,3%) adaptant ainsi la raffinerie aux besoins du marché. De plus, l'unité de FCC ne travaillant pas à pleine capacité, l'exploitant pourra très avantageusement introduire un supplément de charge apte à être traité en FCC (tel qu'un résidu atmosphérique). Cette addition sera réalisée de préférence dans la charge entrant dans la colonne de distillation sous vide (traits pointillés sur la figure 3).

Revendications

1. Procédé pour produire un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51, ledit procédé traitant des charges hydrocarbonées ayant une température T_5 comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C, ledit procédé comprenant un hydrotraitement produisant un effluent ayant une teneur en azote organique en-dessous de 10ppm puis un hydrocraquage à pression modérée avec un catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins une zéolite Y, au moins une matrice et une fonction hydro-déshydrogénante, ledit hydrocraquage opérant sous une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, à une température d'au moins 320°C, avec un rapport volumique H_2 /charge d'au moins 200 NI/NI, une vitesse volumique horaire de 0,15–7h⁻¹, le procédé réalisant une conversion d'au moins 80% volume et l'effluent liquide obtenu par hydrocraquage étant distillé pour séparer le diesel.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la conversion est d'au moins 95 % volume.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée a une température T_{95} comprise entre 390–430°C.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée a une température T_5 comprise entre 320 et 370°C.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie dans le groupe formé par les gazoles atmosphériques lourds ou les fractions légères de gazoles sous vides, les distillats sous vides légers, les mélanges desdites charges entre elles, les mélanges desdites charges avec une fraction diesel.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'hydrotraitement et l'hydrocraquage sont réalisés dans le même réacteur et sans séparation intermédiaire des gaz produits par l'hydrotraitement.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu d'hydrocraquage est recyclé après purge dans le procédé.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le diesel obtenu présente un point 95% d'au plus 340°C, une teneur en soufre d'au plus 10 ppm et un indice de cétane d'au moins 54.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement comprend :
- 5-40% poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble (%oxyde)
 - 0-20% d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium (% oxyde).
 - 10 - 0-20% d'au moins un élément du groupe VIIB
 - 0% d'élément du groupe VIIA
 - 0-60% d'au moins un élément du groupe VB
 - 0,1-95% d'au moins une matrice,
 - 15 et le catalyseur d'hydrocraquage comprend :
 - 0,1-80% poids de zéolite Y
 - 0,1-40% poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII (% oxyde)
 - 0,1-99,8% poids de matrice (% oxyde)
 - 0-20% poids d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par P, B, Si
 - 20 (% oxyde)
 - 0% poids d'élément du groupe VIIA
 - 0-20% poids d'au moins un élément du groupe VIIB
 - 0-60% poids d'au moins un élément du groupe VB.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge ayant une température T_5 de 250 à 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C est une fraction légère provenant de la distillation sous vide d'un résidu atmosphérique.
- 30 11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel la distillation sous vide produit également un résidu sous vide à point d'ébullition d'au moins 535°C et au moins une fraction lourde située entre ladite fraction légère et le résidu, ladite fraction lourde étant soumise, au moins en partie, à un craquage catalytique.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée à traiter par hydrocraquage à pression modérée est un gazole atmosphérique lourd issu de distillation atmosphérique, le résidu atmosphérique bouillant au-dessus dudit gazole est distillé sous vide, et au moins une fraction distillat sous vide lourde est soumise à un craquage catalytique et un résidu sous vide est obtenu.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la purge de l'hydrocraquage à pression modérée est soumise au craquage catalytique.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, avant d'être soumise au craquage catalytique, la fraction distillat sous vide lourde est hydrotraitée sous une pression partielle d'hydrogène de 25-90 bars, à une température de 350-430°C, avec une conversion d'au moins 10% et inférieure à 40% volume en produits bouillant au-dessous de 350°C.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu sous vide est soumis à un traitement par un procédé choisi dans le groupe formé par les procédés de viscoréduction, les procédés d'hydroconversion de résidu, les procédés de cokage.
16. Procédé de traitement de charge hydrocarbonée brute comprenant les étapes suivantes :
- distillation atmosphérique de la charge hydrocarbonée brute, produisant au moins une fraction naphta, au moins une fraction carburéacteur, au moins une fraction diesel et un résidu atmosphérique
 - distillation sous vide du résidu atmosphérique pour séparer au moins une fraction distillat légère, au moins une fraction distillat lourde et un résidu sous vide
 - traitement de ladite fraction légère par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15 avec production d'un résidu d'hydrocraquage
 - craquage catalytique d'au moins une fraction lourde, éventuellement additionnée d'une partie au moins du résidu d'hydrocraquage.
17. Procédé de traitement de charge hydrocarbonée brute comprenant les étapes suivantes :
- distillation atmosphérique de la charge hydrocarbonée brute, produisant au moins une fraction naphta, au moins une fraction carburéacteur, au moins

une fraction diesel, une coupe gazole atmosphérique lourd et un résidu atmosphérique

- distillation sous vide du résidu atmosphérique pour séparer au moins une fraction distillat lourde et un résidu sous vide
- traitement de ladite coupe gazole lourd par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15 avec production d'un résidu d'hydrocraquage
- craquage catalytique d'au moins une fraction distillat lourde, éventuellement additionnée d'une partie au moins du résidu d'hydrocraquage.

10

18. Procédé selon la revendication 16 dans lequel la distillation atmosphérique produit également une coupe gazole atmosphérique lourd, ladite coupe étant également traitée par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15 avec ladite fraction légère.

15

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18 comprenant en outre le traitement du résidu sous vide par viscoréduction.

20

20. Installation pour la production de diesel comportant :
- une colonne de distillation d'une charge hydrocarbonée permettant de séparer au moins une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
 - au moins une zone d'hydrotraitement de ladite charge ou de ladite fraction ,
 - au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée de ladite fraction, ladite pression étant supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars,
 - au moins une zone de séparation des produits permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.

25

21. Installation pour la production de diesel selon la revendication 20, à partir d'une charge hydrocarbonée brute comportant :

30

- une colonne de distillation atmosphérique de ladite charge brute pour séparer au moins du naphta, du diesel et un résidu atmosphérique,
- une colonne de distillation sous vide pour traiter ledit résidu atmosphérique, et pour séparer au moins une fraction distillat sous vide et un résidu sous vide,

35

- installation dans laquelle la colonne de distillation atmosphérique ou la colonne de distillation sous vide comporte au moins une conduite récupérant une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
- 5
- l'installation comporte également au moins une zone d'hydrotraitement de ladite fraction suivie d'au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée, et d'au moins une zone de séparation des produits et permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.
- 10
22. Installation selon l'une des revendications 20 ou 21 comportant une zone d'hydrotraitement avant la zone d'hydrocraquage et situées dans le même réacteur.
23. Installation selon l'une des revendications 20 à 22 dans laquelle la zone de
- 15
- séparation des produits sépare un résidu d'hydrocraquage à point d'ébullition supérieur à au moins 535°C, et comporte une conduite de purge dudit résidu et éventuellement une conduite de recyclage dudit résidu purgé vers la zone ou le réacteur d'hydrocraquage.
24. Installation selon l'une des revendications 20 à 23 comportant une zone de
- 20
- craquage catalytique pour traiter au moins une fraction de distillat sous vide située entre la fraction ayant une température T_{95} d'au plus 470°C et le résidu sous vide.
25. Installation selon l'une des revendications 20 à 24 comportant une conduite amenant la purge à la zone de craquage catalytique.
26. Installation selon l'une des revendications 20 à 25 comportant une zone
- 25
- d'hydrotraitement avant la zone de craquage catalytique.

FIG.1

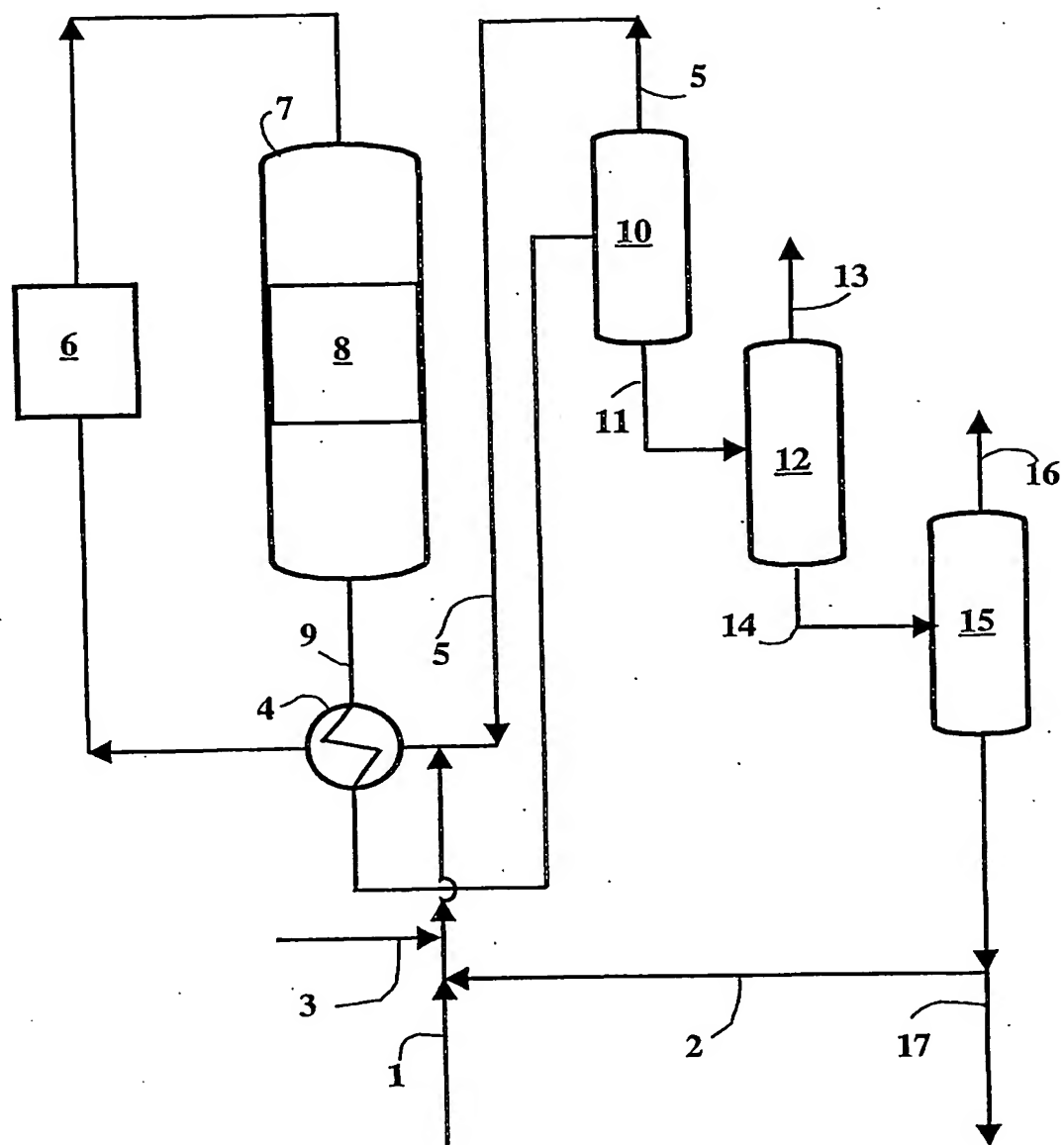


FIG.2A

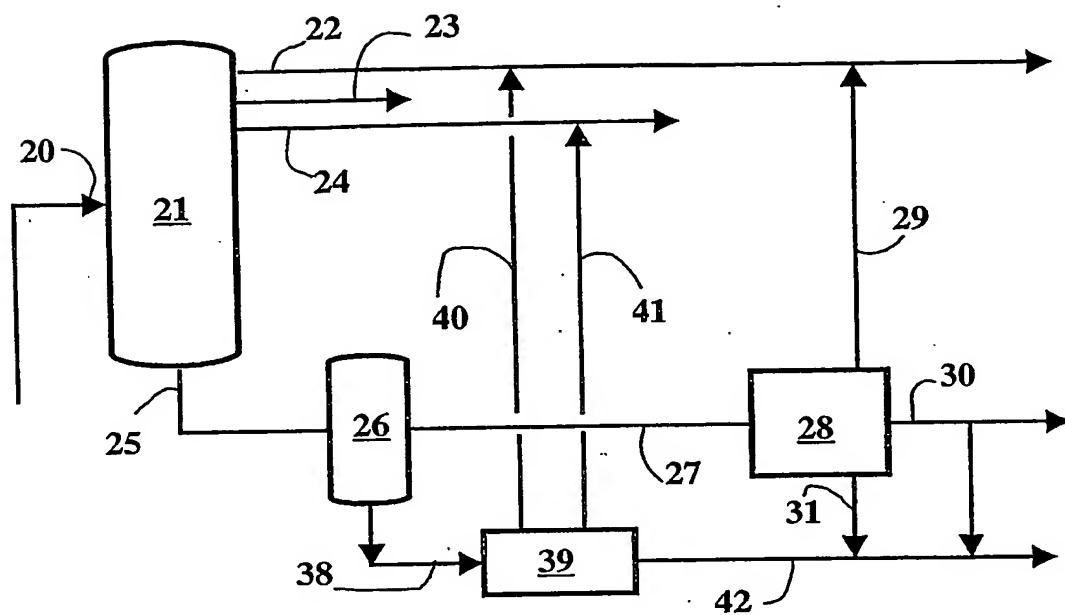


FIG.2B

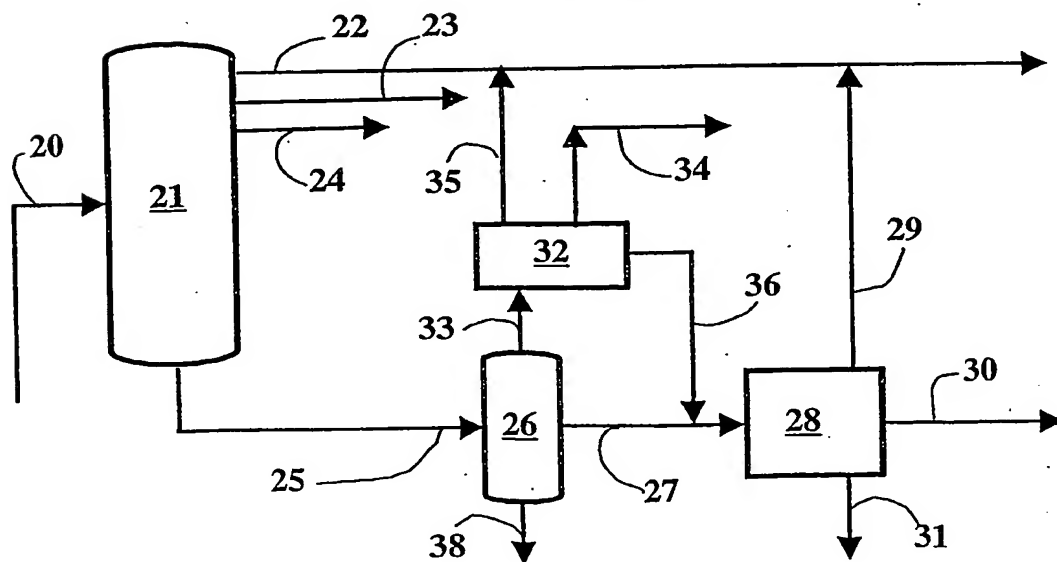


FIG.2C

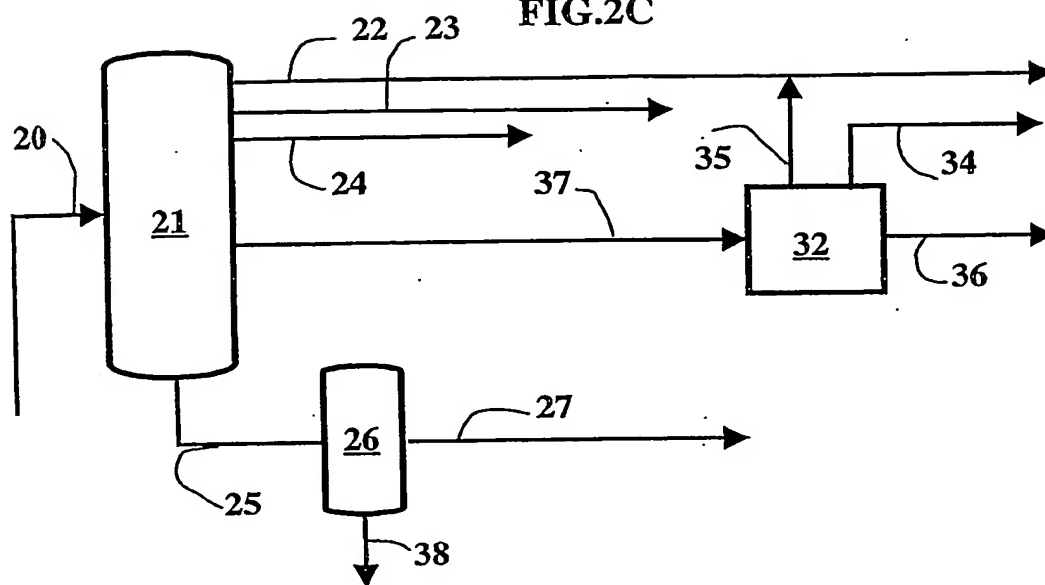


FIG.3

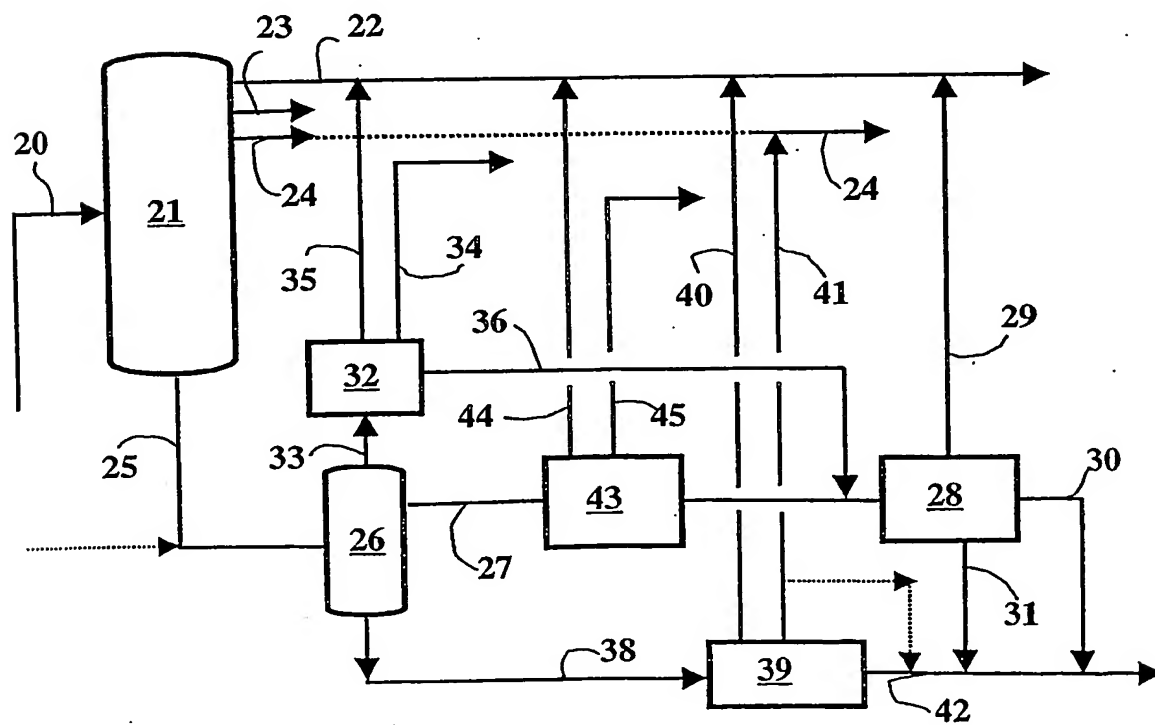
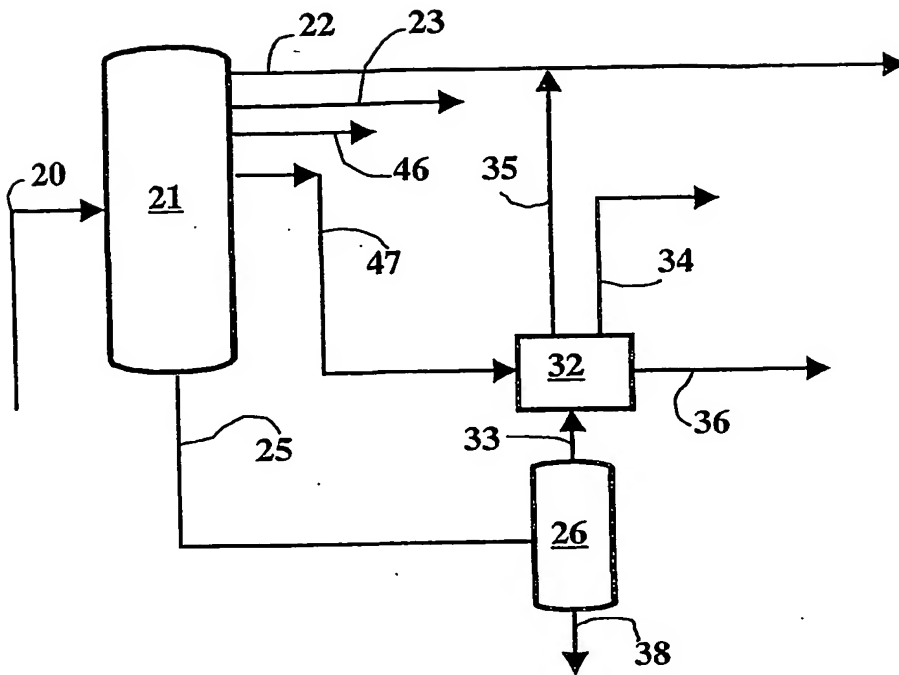


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PC1/TK 01/03016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G65/12 C10G69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 947 575 A (CHINA PETROCHEMICALS AND RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING) SI) 6 October 1999 (1999-10-06) the whole document	1-10, 20-23
Y	---	11-19, 24-26
X	US 5 558 766 A (PRADA RICARDO ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) the whole document	1-10, 20-23
X	EP 0 214 717 A (MOBIL OIL CORP) 18 March 1987 (1987-03-18) the whole document	1-10, 20-23
Y	US 3 185 639 A (NORMAN PATERSON) 25 May 1965 (1965-05-25) figure 1	11-19, 24-26
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 2002

Date of mailing of the international search report

16/01/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No.
PC 1 / RR 01/03016

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 801 495 A (GOULD G) 2 April 1974 (1974-04-02) figure 1 -----	11-19, 24-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PC1/rn 01/03016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 947575	A	06-10-1999	AU 3252797 A EP 0947575 A1 JP 2001503451 T NO 986095 A AU 3252697 A CA 2258558 A1 CA 2258591 A1 WO 9800235 A1 WO 9800384 A1 CN 1169458 A ,B EP 0913195 A1 HR 970355 A1 HR 970357 A1 JP 2001503312 T NO 986096 A US 5954944 A US 5972832 A AU 3252897 A CA 2258563 A1 WO 9800234 A1 CN 1169336 A ,B EP 0916404 A1 HR 970356 A1 JP 2001503313 T NO 986094 A US 5914290 A CN 1171430 A ,B	21-01-1998 06-10-1999 13-03-2001 26-02-1999 21-01-1998 08-01-1998 08-01-1998 08-01-1998 08-01-1998 07-01-1998 06-05-1999 30-06-1998 30-04-1998 13-03-2001 23-12-1998 21-09-1999 26-10-1999 21-01-1998 08-01-1998 08-01-1998 07-01-1998 19-05-1999 30-06-1998 13-03-2001 26-02-1999 22-06-1999 28-01-1998
US 5558766	A	24-09-1996	US 5384297 A US 5254240 A US 5229347 A BR 9403893 A CA 2132995 A1 DE 69418558 D1 DE 69418558 T2 EP 0645186 A2 JP 7241472 A BR 9201717 A CA 2067947 A1 DE 69200609 D1 DE 69200609 T2 EP 0512835 A1 JP 5192575 A	24-01-1995 19-10-1993 20-07-1993 13-06-1995 29-03-1995 24-06-1999 16-09-1999 29-03-1995 19-09-1995 15-12-1992 09-11-1992 08-12-1994 09-03-1995 11-11-1992 03-08-1993
EP 0214717	A	18-03-1987	AU 587032 B2 AU 5806986 A BR 8602872 A EP 0214717 A1 JP 61296089 A ZA 8604029 A	03-08-1989 24-12-1986 17-02-1987 18-03-1987 26-12-1986 27-01-1988
US 3185639	A	25-05-1965	NONE	
US 3801495	A	02-04-1974	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den XXXXXXXXXX Nationale No
PCT/FR 01/03016

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G65/12 C10G69/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 947 575 A (CHINA PETROCHEMICALS AND RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING SI) 6 octobre 1999 (1999-10-06) le document en entier	1-10, 20-23
Y	---	11-19, 24-26
X	US 5 558 766 A (PRADA RICARDO ET AL) 24 septembre 1996 (1996-09-24) le document en entier	1-10, 20-23
X	EP 0 214 717 A-(MOBIL OIL CORP) 18 mars 1987 (1987-03-18) le document en entier	1-10, 20-23
Y	US 3 185 639 A (NORMAN PATERSON) 25 mai 1965 (1965-05-25) figure 1	11-19, 24-26
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den XXXXXXXXXX ationale No

PC1/FR-01/03016

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 3 801 495 A (GOULD G) 2 avril 1974 (1974-04-02) figure 1</p> <p>-----</p>	<p>11-19, 24-26</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Denr. internationale No
PCT/FR 01/03016

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 947575	A	06-10-1999	AU 3252797 A	21-01-1998
			EP 0947575 A1	06-10-1999
			JP 2001503451 T	13-03-2001
			NO 986095 A	26-02-1999
			AU 3252697 A	21-01-1998
			CA 2258558 A1	08-01-1998
			CA 2258591 A1	08-01-1998
			WO 9800235 A1	08-01-1998
			WO 9800384 A1	08-01-1998
			CN 1169458 A ,B	07-01-1998
			EP 0913195 A1	06-05-1999
			HR 970355 A1	30-06-1998
			HR 970357 A1	30-04-1998
			JP 2001503312 T	13-03-2001
			NO 986096 A	23-12-1998
			US 5954944 A	21-09-1999
			US 5972832 A	26-10-1999
			AU 3252897 A	21-01-1998
			CA 2258563 A1	08-01-1998
			WO 9800234 A1	08-01-1998
			CN 1169336 A ,B	07-01-1998
			EP 0916404 A1	19-05-1999
			HR 970356 A1	30-06-1998
			JP 2001503313 T	13-03-2001
			NO 986094 A	26-02-1999
			US 5914290 A	22-06-1999
			CN 1171430 A ,B	28-01-1998
US 5558766	A	24-09-1996	US 5384297 A	24-01-1995
			US 5254240 A	19-10-1993
			US 5229347 A	20-07-1993
			BR 9403893 A	13-06-1995
			CA 2132995 A1	29-03-1995
			DE 69418558 D1	24-06-1999
			DE 69418558 T2	16-09-1999
			EP 0645186 A2	29-03-1995
			JP 7241472 A	19-09-1995
			BR 9201717 A	15-12-1992
			CA 2067947 A1	09-11-1992
			DE 69200609 D1	08-12-1994
			DE 69200609 T2	09-03-1995
			EP 0512835 A1	11-11-1992
			JP 5192575 A	03-08-1993
EP 0214717	A	18-03-1987	AU 587032 B2	03-08-1989
			AU 5806986 A	24-12-1986
			BR 8602872 A	17-02-1987
			EP 0214717 A1	18-03-1987
			JP 61296089 A	26-12-1986
			ZA 8604029 A	27-01-1988
US 3185639	A	25-05-1965	AUCUN	
US 3801495	A	02-04-1974	AUCUN	